

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/019665

International filing date: 21 December 2004 (21.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-433710
Filing date: 26 December 2003 (26.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 10 February 2005 (10.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 2 6 日
Date of Application:

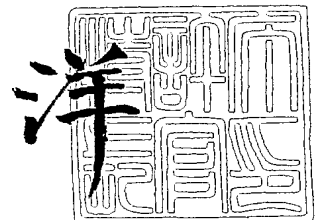
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 3 3 7 1 0
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 4 3 3 7 1 0]

出 願 人 株式会社ユアサコーポレーション
Applicant(s):

2 0 0 5 年 1 月 2 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 PC15-131YU
【提出日】 平成15年12月26日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C01B 3/32
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府高槻市古曽部町二丁目 3 番 2 1 号 株式会社 ユアサ コ
 ーポレーション内
 【氏名】 元井 昌司
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府高槻市古曽部町二丁目 3 番 2 1 号 株式会社 ユアサ コ
 ーポレーション内
 【氏名】 奥山 良一
【特許出願人】
 【識別番号】 000006688
 【氏名又は名称】 株式会社 ユアサ コーポレーション
 【代表者】 大坪 愛雄
【代理人】
 【識別番号】 100127513
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 松本 悟
 【電話番号】 03-3272-1711
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 214799
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

有機物を含む燃料を分解し水素を含むガスを製造する水素製造方法において、隔膜の一方の面に燃料極を設け、前記燃料極に燃料を供給し、さらに前記隔膜の他方の面に酸素を含む気体を供給し、前記有機物を含む燃料を分解し水素を含むガスを発生させることを特徴とする水素製造方法。

【請求項 2】

水素製造セルに外部から電気エネルギーを供給することなく水素を含むガスを発生させることを特徴とする請求項 1 に記載の水素製造方法。

【請求項 3】

前記隔膜の酸素を含む気体を供給する面に酸化電極を設けたことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の水素製造方法。

【請求項 4】

前記水素製造セルに外部から電気エネルギーを供給することなく、前記燃料極と前記酸化電極との間の開回路電圧を調整することにより、前記水素を含むガスの発生量を調整することを特徴とする請求項 3 に記載の水素製造方法。

【請求項 5】

前記開回路電圧を 3 0 0 ～ 6 0 0 m V に調整することを特徴とする請求項 3 又は 4 に記載の水素製造方法。

【請求項 6】

前記酸素を含む気体の供給量を調整することにより、前記開回路電圧を調整することを特徴とする請求項 4 又は 5 に記載の水素製造方法。

【請求項 7】

前記酸素を含む気体中の酸素濃度を調整することにより、前記開回路電圧を調整することを特徴とする請求項 4 ～ 6 のいずれか一項に記載の水素製造方法。

【請求項 8】

前記有機物を含む燃料の供給量を調整することにより、前記開回路電圧を調整することを特徴とする請求項 4 ～ 7 のいずれか一項に記載の水素製造方法。

【請求項 9】

前記有機物を含む燃料の濃度を調整することにより、前記開回路電圧を調整することを特徴とする請求項 4 ～ 8 のいずれか一項に記載の水素製造方法。

【請求項 1 0】

前記有機物を含む燃料を 1 0 0 ℃ 以下で分解することを特徴とする請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の水素製造方法。

【請求項 1 1】

前記有機物を含む燃料がメタノール水溶液であることを特徴とする請求項 1 ～ 1 0 のいずれか一項に記載の水素製造方法。

【請求項 1 2】

有機物を含む燃料を分解し水素を含むガスを製造する水素製造装置において、隔膜、前記隔膜の一方の面に設けた燃料極、前記燃料極に燃料を供給する手段、前記隔膜の他方の面に酸素を含む気体を供給する手段を備えてなることを特徴とする水素製造装置。

【請求項 1 3】

水素製造セルに外部から電気エネルギーを供給する手段を有しないことを特徴とする請求項 1 2 に記載の水素製造装置。

【請求項 1 4】

前記隔膜の酸素を含む気体を供給する面に酸化電極を設けたことを特徴とする請求項 1 2 又は 1 3 に記載の水素製造装置。

【請求項 1 5】

前記隔膜がプロトン導電性固体電解質膜であることを特徴とする請求項 1 2 ～ 1 4 のいずれか一項に記載の水素製造装置。

【請求項 1 6】

前記プロトン導電性固体電解質膜がパーフルオロカーボンスルホン酸系固体電解質膜であることを特徴とする請求項 1 5 に記載の水素製造装置。

【請求項 1 7】

前記隔膜が酸素溶解性の高分子膜であることを特徴とする請求項 1 2 ～ 1 4 のいずれか一項に記載の水素製造装置。

【請求項 1 8】

前記燃料極の触媒が白金-ルテニウム合金を炭素粉末に担持したものであることを特徴とする請求項 1 2 ～ 1 7 のいずれか一項に記載の水素製造装置。

【請求項 1 9】

前記酸化電極の触媒が白金を炭素粉末に担持したものであることを特徴とする請求項 1 4 ～ 1 8 のいずれか一項に記載の水素製造装置。

【請求項 2 0】

前記燃料極と前記酸化電極との間の開回路電圧が 3 0 0 ～ 6 0 0 mV であることを特徴とする請求項 1 4 ～ 1 9 のいずれか一項に記載の水素製造装置。

【請求項 2 1】

作動温度が 1 0 0 ℃ 以下であることを特徴とする請求項 1 2 ～ 2 0 のいずれか一項に記載の水素製造装置。

【請求項 2 2】

作動温度が 3 0 ～ 7 0 ℃ であることを特徴とする請求項 2 1 に記載の水素製造装置。

【請求項 2 3】

前記有機物を含む燃料がメタノール水溶液であることを特徴とする請求項 1 2 ～ 2 2 のいずれか一項に記載の水素製造装置。

【請求項 2 4】

前記有機物を含む燃料の循環手段を設けたことを特徴とする請求項 1 2 ～ 2 3 のいずれか一項に記載の水素製造装置。

【請求項 2 5】

生成した前記水素を含むガスに含まれる二酸化炭素を吸収する二酸化炭素吸収部を設けたことを特徴とする請求項 1 2 ～ 2 4 のいずれか一項に記載の水素製造装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】水素製造方法及びその方法に使用する水素製造装置

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、有機物を含む燃料を低温で分解し水素を含むガスを製造する水素製造方法及びその方法に使用する水素製造装置に関するものである。

【背景技術】

【0 0 0 2】

近年、環境問題や資源問題への対策が重要になっており、その対策のひとつとして燃料電池の開発が活発に行われている。燃料電池の中でもリン酸型燃料電池（P A F C）や固体高分子型燃料電池（P E F C）は燃料として水素を利用するため、原料の炭化水素やメタノール等を水素に変える改質システムが必要であり、その開発は、燃料電池の開発の中でも特に重要な技術課題となっている。

【0 0 0 3】

自動車用 P E F C の燃料改質については、メタノール、ジメチルエーテル（DME）、エタノール、天然ガス、プロパンやガソリン等が検討されているが、この中では改質温度の最も低いメタノール改質器についての開発が最も進んでおり、現在、その改質方法としては、水蒸気改質、部分酸化改質、両者を併用した併用改質の3つが採用されている（非特許文献1参照）。

【0 0 0 4】

【非特許文献1】「固体高分子型燃料電池の開発と実用化」第141頁～第166頁、1999年5月28日、（株）技術情報協会発行

【0 0 0 5】

水蒸気改質は、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$ の反応式で示されるものであり、吸熱反応で、改質温度は200～300℃である。

【0 0 0 6】

部分酸化改質は、 $\text{CH}_3\text{OH} + 1/2\text{O}_2 + 2\text{N}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2 + 2\text{N}_2$ の反応式で示されるものであり、発熱反応で、改質温度は200～600℃である。

【0 0 0 7】

併用改質（代表例）は、 $\text{CH}_3\text{OH} + 1/3\text{O}_2 + 4/3\text{N}_2 + 1/3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 7/3\text{H}_2 + 4/3\text{N}_2$ の反応式で示されるものであり、部分酸化の、3分の1程度の発熱となり、改質温度は400～600℃である。

【0 0 0 8】

また、天然ガス、LPG、ガソリン、ナフサ、灯油などの炭化水素系燃料と水とを原料として、燃料電池などの水素利用機器に供給するための水素を発生する装置において、熱効率の高い水素発生装置を提供する発明（特許文献1参照）もあるが、これは、「炭化水素系燃料の供給部と、前記燃料の燃焼部と、水供給部と、前記燃料と水または水蒸気とを混合し被改質ガスを作成するガス混合部と、改質触媒を充填した改質部とを少なくとも具備し、前記改質触媒の触媒作用により前記被改質ガスから水素を含有する改質ガスを発生する水素発生装置であって、前記燃焼部で生成した燃焼排ガスにより、少なくとも前記ガス混合部および前記改質部を隔壁を介して直接加熱」するものであるから、改質温度は700℃程度の高いものであった。

【特許文献1】特許第3473900号明細書（請求項1、段落[0001]、[0017]、[0022]）

【0 0 0 9】

このように、いずれの改質方法を採用しても、水素を製造するためには、200℃以上という高温で改質を行わなければならない、改質触媒の被毒、改質されたガス（水素を含むガス）に含まれるCOの除去、部分酸化改質や併用改質における改質されたガス中への空気中の窒素の混入等の問題があった。

【0 0 1 0】

触媒を用いずに、低温、低圧で水素を生成することができる水素生成方法及び水素生成装置の発明（特許文献2及び3参照）もあるが、これらは、「気体状の鎖式炭化水素と水蒸気とを含む混合ガス中で直流パルス放電を行って鎖式炭化水素と水蒸気を反応させ、水素と一酸化炭素を生成させることを含む鎖式炭化水素のスチームリフォーミング方法」及び「複数の導電性繊維を束にして構成される放電極であって、炭化水素、有機含酸素化合物から選ばれる一以上の物質と水とを含む原料を供給するための毛管を前記導電性繊維の間に有してなる放電極を備え、前記放電極によりパルス放電を行い、前記毛管により供給される原料の反応を誘起して水素を生成させる水素の生成装置」であるから、水素を生成するために放電極を用いて電圧を印加する（電気エネルギーを供給する）必要があるものであった。

【特許文献2】特開2001-335302号公報（請求項1、請求項8、段落[0007]、[0025]）

【特許文献3】特許第3476811号明細書（請求項1、段落[0091]、[0112]）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、上記のような問題を解決するものであり、外部から電気エネルギーを供給することなく、低温で有機物を含む燃料を分解し、窒素等の混入の少ない水素を含むガスを製造する水素製造方法及びその水素製造方法の実施に使用する水素製造装置を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者らは、メタノールを燃料とする直接メタノール型燃料電池を開発する過程で、燃料極の酸素分圧が小さくなると燃料極から水素が発生することを知見して本発明に到達した。

【0013】

上記課題を解決するために、本発明においては、以下の手段を採用する。

(1) 有機物を含む燃料を分解し水素を含むガスを製造する水素製造方法において、隔膜の一方の面に燃料極を設け、前記燃料極に燃料を供給し、前記隔膜の他方の面に酸素を含む気体を供給し、前記有機物を含む燃料を分解し水素を含むガスを発生させることを特徴とする水素製造方法。

(2) 水素製造セルに外部から電気エネルギーを供給することなく水素を含むガスを発生させることを特徴とする前記(1)の水素製造方法。

(3) 前記隔膜の酸素を含む気体を供給する面に酸化電極を設けたことを特徴とする前記(1)又は(2)の水素製造方法。

(4) 前記水素製造セルに外部から電気エネルギーを供給することなく、前記燃料極と前記酸化電極との間の開回路電圧を調整することにより、前記水素を含むガスの発生量を調整することを特徴とする前記(3)の水素製造方法。

(5) 前記開回路電圧を300～600mVに調整することを特徴とする前記(3)又は(4)の水素製造方法。

(6) 前記酸素を含む気体の供給量を調整することにより、前記開回路電圧を調整することを特徴とする前記(4)又は(5)の水素製造方法。

(7) 前記酸素を含む気体中の酸素濃度を調整することにより、前記開回路電圧を調整することを特徴とする前記(4)～(6)のいずれか一の水素製造方法。

(8) 前記有機物を含む燃料の供給量を調整することにより、前記開回路電圧を調整することを特徴とする前記(4)～(7)のいずれか一の水素製造方法。

(9) 前記有機物を含む燃料の濃度を調整することにより、前記開回路電圧を調整することを特徴とする前記(4)～(8)のいずれか一の水素製造方法。

(10) 前記有機物を含む燃料を100℃以下で分解することを特徴とする前記(1)～

(9) のいずれか一の水素製造方法。

(11) 前記有機物を含む燃料がメタノール水溶液であることを特徴とする前記(1)～(10)のいずれか一の水素製造方法。

(12) 有機物を含む燃料を分解し水素を含むガスを製造する水素製造装置において、隔膜、前記隔膜の一方の面に設けた燃料極、前記燃料極に燃料を供給する手段、前記隔膜の他方の面に酸素を含む気体を供給する手段を備えてなることを特徴とする水素製造装置。

(13) 水素製造セルに外部から電気エネルギーを供給する手段を有しないことを特徴とする前記(12)の水素製造装置。

(14) 前記隔膜の酸素を含む気体を供給する面に酸化電極を設けたことを特徴とする前記(12)又は(13)の水素製造装置。

(15) 前記隔膜がプロトン導電性固体電解質膜であることを特徴とする前記(12)～(14)のいずれか一の水素製造装置。

(16) 前記プロトン導電性固体電解質膜がパーフルオロカーボンスルホン酸系固体電解質膜であることを特徴とする前記(15)の水素製造装置。

(17) 前記隔膜が酸素溶解性の高分子膜であることを特徴とする前記(12)～(14)のいずれか一の水素製造装置。

(18) 前記燃料極の触媒が白金-ルテニウム合金を炭素粉末に担持したものであることを特徴とする前記(12)～(17)のいずれか一の水素製造装置。

(19) 前記酸化電極の触媒が白金を炭素粉末に担持したものであることを特徴とする前記(14)～(18)のいずれか一の水素製造装置。

(20) 前記燃料極と前記酸化電極との間の開回路電圧が300～600mVであることを特徴とする前記(14)～(19)のいずれか一の水素製造装置。

(21) 作動温度が100℃以下であることを特徴とする前記(12)～(20)のいずれか一の水素製造装置。

(22) 作動温度が30～70℃であることを特徴とする前記(21)の水素製造装置。

(23) 前記有機物を含む燃料がメタノール水溶液であることを特徴とする前記(12)～(22)のいずれか一の水素製造装置。

(24) 前記有機物を含む燃料の循環手段を設けたことを特徴とする前記(12)～(23)のいずれか一の水素製造装置。

(25) 生成した前記水素を含むガスに含まれる二酸化炭素を吸収する二酸化炭素吸収部を設けたことを特徴とする前記(12)～(24)のいずれか一の水素製造装置。

【0014】

ここで、水素製造装置とは、ポンプ、ブローア等の燃料及び酸素を含むガスを供給する手段を有しており、さらに、水素製造セルの開回路電圧をモニターして、これらの供給量をコントロールする機能を有している。また、水素製造セルの基本構成は、隔膜の一方の面に燃料極を設け、前記燃料極に燃料を供給し、前記隔膜の他方の面に酸素を含む気体を供給するための流路構造を有したものであるが、該他方の面に酸化電極を設けるものも包含する。なお、水素製造セルに外部から電気エネルギーを供給することなく水素を含むガスを発生させることについては、水素製造セルから外部に電気エネルギーを取り出しながら水素を含むガスを発生させることをも包含する。

【発明の効果】

【0015】

本発明の水素製造方法及び水素製造装置を採用することにより、室温から100℃以下という従来の改質温度と比較して格段に低い温度で燃料を改質することができるので、改質に必要なエネルギーが少なく済み、また、生成した水素を含むガスに空気中の窒素が混入しないか又は非常に混入量が少ないので、高い水素濃度のガスが得られるという効果を奏する。また、水素製造セルに外部から電気エネルギーを供給することなく、水素を発生することができる。さらに、水素製造セルの電圧をモニターすることによってプロセスコントロールが可能となり、水素製造装置のコンパクト化を図ることができ、製造コストが低減できるという効果を奏する。

【発明を実施するための最良の形態】**【0016】**

以下に、本発明を実施するための最良の形態を例示する。

本発明の水素製造方法及び水素製造装置は、基本的に新規なものであり、以下に述べるのは、あくまでも一形態にすぎず、これにより本発明が限定されるものではない。

【0017】

本発明の水素製造装置における水素製造セルは、隔膜と、隔膜の一方の面に燃料極を設けることを基本的な構成としている。本発明においては、後述するように、原理的に酸化電極（空気極）が必要とは考えられないが、隔膜の他方の面には、空気極を設けることが好ましい。直接メタノール型燃料電池で採用されているようなMEA（電解質／電極接合体）を採用することができる。

【0018】

MEAの作製方法は限定されるものではないが、燃料極と空気極をホットプレスによって隔膜の両面に接合する従来と同様の方法で作製することができる。

【0019】

隔膜としては、燃料電池において高分子電解質膜として使用されているプロトン導電性固体電解質膜や酸素溶解性の高分子膜を用いることができる。プロトン導電性固体電解質膜としては、デュボン社のナフイオン膜等のスルホン酸基を持つパーフルオロカーボン系膜が好ましい。また、プロトン導電性膜だけでなく、他のイオン導電性膜も使用できる可能性がある。さらに、イオン導電性ガラス等の無機材料からなる隔膜も使用できる可能性がある。

【0020】

酸素溶解性の高分子膜は、本発明の原理を部分酸化改質であると考えた場合に使用できると考えられ、具体的には、ポリヒドロキシメタアクリレート（含水率36%）およびヒドロキシメタアクリレートとn-ビニルピロリドン共重合体（含水率78%）からなるソフトコンタクトレンズ材料や、水を含まないシリコン膜、ポリトリメチルシリルプロピン膜、ビニル芳香族アミンを含む重合体に、酸素をきわめて迅速に吸脱着できる特性のコバルトポルフィリンを高い配合率で含む薄膜や、オリゴシロキサン鎖およびオリゴオキシアルキレン鎖を交互に有する高分子化合物からなる膜が考えられる。

【0021】

燃料極及び空気極は、導電性を有し、触媒活性を有する電極であることが好ましく、例えば、ガス拡散層に、炭素粉末等からなる担体上に担持させた触媒とPTFE樹脂等の結着剤を含有する触媒ペーストを塗布し乾燥して作製することができる。

ガス拡散層としては、撥水処理を行ったカーボンペーパー等からなるものが好ましい。

燃料極触媒としては、任意のものを使用できるが、白金-ルテニウム合金が好ましい。

空気極触媒としては、任意のものを使用できるが、白金が好ましい。

【0022】

上記のような構成の水素製造装置において、燃料極にメタノール水溶液等の有機物を含む燃料を供給し、空気極に酸素を含む気体である空気を供給すると、特定の条件下で、燃料極に水素を含むガスが発生する。

【0023】

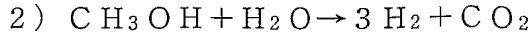
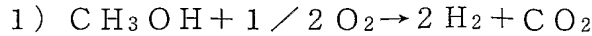
本発明は従来の水素発生方法とは全く異なるものであり、また、現時点ではそのメカニズムを説明することは困難である。以下に現時点での推定を示すが、全く新規な反応が生じている可能性も否定はできない。

【0024】

本発明では後述のごとく、30～70℃といった低温で、しかもメタノールと水を供給している燃料極側から70%程度の水素濃度のガスが発生している。しかも、そのガスの発生は両極の開回路電圧に依存していることが分かっている。このような結果から水素発生メカニズムを以下のように推定する。

【0025】

まず、一般にメタノールから水素を発生させる方法としては、前述したように以下の 2 つの反応がある。



【0026】

1) は部分酸化反応と呼ばれる反応であり、メタノール 1 mol が反応して水素 2 mol が生成する。この反応は発熱反応であり、この反応が進むと外部に熱を発生する。

本発明の水素製造セルにおいてこの部分酸化反応が進行していると仮定すると、反応に必要な酸素はMEAの空気極側から、電解質膜を拡散して供給されている可能性が大きい。

本発明で電解質に用いたナフィオンはプロトン導電性ととともに、メタノール、水の拡散が大きいことが知られており、また、酸素透過性も大きいと言われている。

このため本発明における、水素の発生メカニズムとしては、電解質膜を透過した酸素によって燃料中のメタノールが部分酸化されて、水素が発生している可能性がある。

【0027】

ここで、セルの電位がどのような意味を持つかについて説明する。一般に電解質膜を挟んで両極にガス電極を構成したセルの電圧は、電解質内を導電するイオンの両極での化学ポテンシャルの差によって発生する。

つまり、電解質に水素イオン導電性のナフィオンを用いているため、観測している電圧はセルの両極での水素の化学ポテンシャル、言いかえると水素分圧の差を示している。

【0028】

この場合、両極には水が存在するため、水素分圧の差はそのまま、平衡関係にある酸素分圧の差を表しているということができる。つまり、空気極側には酸素分圧 (0.21) の空気を供給していることから考えて、観測している開回路電圧は燃料極側の酸素分圧をモニターしていることとなる。

このことは、後述する実施例に示すように、開回路電圧が一定の電圧範囲になった時、言いかえると燃料極の酸素分圧が一定範囲の時に上記部分酸化が進むと考えると理解できる。

【0029】

次に 2) 式に示した水蒸気改質反応 (本発明においては、反応は 100℃ 以下で起き、水蒸気が発生していないから、厳密には、水による改質反応であるが、便宜的に、従来の「水蒸気改質反応」という表現を使う。) が起こっている可能性について述べる。

水蒸気改質反応ではメタノール 1 mol につき水素 3 mol が生成する。また、この反応は吸熱反応であり、反応を継続させるためには外部から熱を与える必要がある。

【0030】

この反応が本発明の水素製造セルで起こっているとすると、反応物質であるメタノールと水は直接供給していることから理解はしやすいものの、重要な疑問が残る。

それは、上記部分酸化反応では、酸素の燃料極への拡散を仮定することによって燃料極側の酸素分圧の変化を説明できるものの、水蒸気改質反応が生じるとした場合には燃料極側の酸素分圧変化の原因を現時点では説明できない。

【0031】

しかし、いずれにしても、部分酸化反応、水蒸気改質反応のいずれか、もしくはこの両方の反応によって、本発明の水素製造セル内部で水素が発生している可能性が大きい。

【0032】

上記のように、燃料極において、有機物を含む燃料の部分酸化反応、水蒸気改質反応のいずれか、もしくはこの両方の反応が生じていると推定されるから、水素を発生させるためには、隔膜の一方の面に燃料極を設け、前記燃料極に燃料を供給し、さらに前記隔膜の他方の面に酸素を含む気体を供給することは必要であるが、前記隔膜の酸素を含む気体を供給する面に、必ず酸化電極 (空気極) を設けなければならないとは考えられない。しかし、後述の実施例に示すように、有機物を含む燃料としてメタノール水溶液を使用する場

合には、空気極を設けることが好ましい。

【0033】

本発明においては、水素製造セルに外部から電気エネルギーを供給することなく、燃料極と酸化電極（空気極）との間の開回路電圧を調整することにより、水素を含むガスの発生量を調整することができる。

開回路電圧は300～600 mVに調整することが好ましい。

【0034】

開回路電圧は、酸素を含む気体の供給量を調整すること、該気体中の酸素濃度を調整すること、有機物を含む燃料の供給量を調整すること、有機物を含む燃料の濃度を調整することにより調整することができ、これにより、水素を含むガスの発生量を調整することができる。

【0035】

本発明においては、有機物を含む燃料を100℃以下で分解することができるから、水素製造装置の作動温度を100℃以下にすることができる。作動温度は、30～70℃とすることが好ましい。なお、100℃以上では、水是水蒸気になり、有機物を含む燃料はガス化するため、このような条件下で水素を発生させても、水素を分離する手段を別途用いる必要がある。

【0036】

推定される原理から考えて、有機物を含む燃料としては、液体有機物、気体有機物を含む燃料が適用できる。液体有機物は、水素を含み、酸素又は水と反応して分解するものであればよく、制限されないが、メタノール、エタノール、イソプルピルアルコール、ジメチルエーテル等の液体有機物を含むものが好ましい。特に、メタノール水溶液が好ましい。なお、上記した燃料の一例としてのメタノール水溶液は、少なくともメタノールと水を含む溶液であり、水素ガスを発生する領域において、その濃度は任意に選択することができる。一方、メタン、天然ガス等の気体有機物を含む燃料を使用することもできる。

【0037】

本発明においては、水素製造装置に投入した燃料が該装置内で一回で消費され、水素に分解される割合は低いので、燃料の循環手段を設けて、水素への変換率を高めることが好ましい。

【0038】

本発明の水素製造装置は、100℃以下という低い温度で作動するものであるから、水素を含むガスに含まれる二酸化炭素を吸収する二酸化炭素吸収部を、簡便な手段により設けることができる。

次に、本発明の実施例を示すが、触媒、PTFE、ナフィオンの割合等、触媒層、ガス拡散層、電解質膜の厚さ等は適宜変更し得るものであり、実施例により限定されるものではない。

【実施例1】

【0039】

本実施例の水素製造セルは代表的な直接メタノール型燃料電池と同じ構造とした。

その水素製造セルの概略を図1に示す。

すなわち、電解質にデュポン社製プロトン導電性電解質膜（ナフィオン115）を用い、空気極にはカーボンペーパー（東レ製）を5%濃度のポリテトラフルオロエチレン分散液に浸漬したのち、360℃で焼成して撥水処理し、その片面に空気極触媒（白金担持カーボン：田中貴金属製、TEC10V50E）とPTFE微粉末と5%ナフィオン溶液（アルドリッチ製）を混合して作製した空気極触媒ペーストを塗布して空気極触媒付きガス拡散層を構成した。ここで、空気極触媒、PTFE、ナフィオンの重量比は65%：15%：20%とした。このようにして作製した空気極の触媒量は白金換算で1 mg/cm²であった。

【0040】

さらに同じ方法を用いてカーボンペーパーを撥水処理し、さらにその片面に燃料極触媒

(白金ルテニウム担持カーボン: 田中貴金属製、TEC61E54) と P T F E 微粉末と 5 % ナフイオン溶液を混合して作製した燃料極触媒ペーストを塗布して燃料極触媒付きガス拡散層を構成した。ここで、燃料極触媒、P T F E、ナフイオンの重量比は 55 % : 15 % : 30 % とした。このようにして作製した燃料極の触媒量は白金-ルテニウム換算で $1 \text{ mg} / \text{cm}^2$ であった。

【0041】

上記、電解質膜、空気極触媒付きガス拡散層、燃料極触媒付きガス拡散層を 140°C 、 $100 \text{ kg} / \text{cm}^2$ でホットプレスによって接合して M E A を作製した。このようにして作製した M E A の有効電極面積は 61 cm^2 であった。作製後の空気極及び燃料極の触媒層、ガス拡散層の厚さは、それぞれ、約 $30 \mu\text{m}$ 、および $170 \mu\text{m}$ でほぼ同じであった。

【0042】

上記の M E A に、それぞれ、空気を流すため、および燃料を流すための流路を設け、さらに、この M E A を、ガスリークを防止するためにフェノール樹脂を含浸させたグラファイト製の空気極セパレータ板、燃料極セパレータ板によって挟み込み、単セルを構成した。また、燃料および空気のリークを防止するために M E A の周辺部にはシリコンゴム製のパッキングを設けた。

【0043】

このようにして作製した水素製造セルを熱風循環型の電気炉内に設置し、電池温度 $30 \sim 70^\circ\text{C}$ で、空気極側に空気を $0 \sim 400 \text{ ml} / \text{分}$ の流量、燃料極側に $0.5 \text{ M} \sim 2 \text{ M}$ のメタノール水溶液 (燃料) を $2 \sim 15 \text{ ml} / \text{分}$ の流量で流し、その時の燃料極と空気極の電圧差 (オープン電圧)、燃料極側で発生するガス量、ガス組成について検討を行った。

【0044】

まず、セルへのメタノール水溶液 (燃料) の流量を $8 \text{ ml} / \text{分}$ で一定とし、 30°C 、 50°C 、 70°C の各温度で空気流量を変化させ、燃料極側から発生するガスの発生量を測定した。ガス発生量の測定には水中置換法を用いた。

【0045】

その結果を図 2 に示す。

これより、各温度において、空気流量を少なくすることによって、セルの燃料極側から、ガスの発生が確認された。また、そのガスの発生量は温度が高いほど、多いことが分かった。さらに、空気流量とセルの開回路電圧 (オープン電圧) との関係を調べると、空気流量を少なくするとそれに伴って、セルの開回路電圧が低下する傾向が認められた。

【0046】

図 3 に図 2 の結果を開回路電圧とガス発生量の関係として整理した。

これより、ガス発生量は開回路電圧に依存する傾向を示し、開回路電圧 $400 \sim 600 \text{ mV}$ でガスが発生することが分かった。また、いずれの温度においても、ガス発生量のピークは 450 mV 付近で観察された。

【0047】

次に、最もガス発生速度の大きかった、温度 70°C 、燃料流量 $8 \text{ ml} / \text{分}$ 、空気流量 $120 \text{ ml} / \text{分}$ の条件でガスを発生させ、ガス中の中の水素濃度および二酸化炭素濃度をガスクロマトグラフィーを用いて測定した。

その結果、発生ガス中には水素が約 70 %、二酸化炭素が約 15 % 含まれていることが確認された。

【0048】

ここで、重要な点は、本実施例では水素製造セルには外部から一切電流もしくは電圧を印加することは行っておらず、単に内部インピーダンス、 $1 \text{ G}\Omega$ 以上のエレクトロメーターで開回路電圧を計測しながら、燃料および空気のみを供給している点である。

言いかえると本発明の水素製造セルでは、燃料、空気の供給以外に外部からエネルギーを供給することなく、燃料の一部を水素に変換していることになる。

しかも、 $30^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$ といった脅威的な低温度での改質であり、従来にない、全く新

規な水素製造方法であると考えられる。

【実施例 2】

【0049】

実施例 1 と同じ水素製造セルを用いて、次に、セル温度 70℃において、燃料を、2、8、15 ml / 分の流量で、それぞれ、空気流量を変化させた時の燃料流量、空気流量とガス発生量、セルの開回路電圧の関係を図 4 に示す。

これより、燃料流量の少ない方が、ガスの発生量は大きいことが分かった。

【0050】

図 5 に図 4 の結果を開回路電圧とガス発生量の関係として整理した。

これより、それぞれの条件でのガス発生量は開回路電圧に依存していることが分かった。また、いずれの燃料流量においても、実施例 1 と同様に 450 mV 付近にその発生量のピークが観察された。

【0051】

さらに、本実施例で最大のガス発生量 (18.1 ml / 分、開回路電圧 442 mV) が得られた条件 (運転温度 70℃、燃料濃度 1 M、燃料流量 2 ml / 分、空気流量 100 ml / 分) での発生ガス中の水素濃度を実施例 1 と同様にガスクロマトグラフィーによって求めたところ約 70% であった。

【0052】

上記の結果より、今回の反応が部分酸化反応であると仮定 (メタノール 1 mol から水素 2 mol が発生する) して、メタノールから水素への変換効率を求めた。

その結果、14% の変換率でメタノールが水素に変換されている可能性があることが分かった。この変換率は必ずしも高くないが、これは、投入した燃料がセル内ですべて消費されたと仮定した場合の効率であり、水素製造セル内で燃料がどの程度消費されているかを加味して計算すると変換効率は大幅に高くなると考える。

【実施例 3】

【0053】

実施例 1 と同じ水素製造セルを用いて、次に、セル温度 70℃において、燃料を 8 ml / 分の定流量で、燃料濃度を 0.5、1、2 M と変化させた条件でそれぞれ、空気流量を変化させた時の燃料流量、空気流量とガス発生量、セルの開回路電圧の関係を図 6 に示す。

これより、燃料濃度の小さいほうが、ガスの発生量は大きいことが分かった。

【0054】

図 7 に図 6 の結果を開回路電圧とガス発生量の関係として整理した。

これより、それぞれの条件でのガス発生量は開回路電圧に依存し、300~600 mV でガスが発生することが分かった。また、いずれの燃料濃度においても、実施例 1 と同様に 450 mV 付近にその発生量のピークが観察された。

【実施例 4】

【0055】

次に、電解質膜の厚さのガス発生量に与える影響を検討した。

実施例 1~3 では、電解質膜にはデュポン社製ナフィオン 115 (厚さ 130 μ m) を用いたが、同じくデュポン社製ナフィオン 112 (厚さ 50 μ m) を用いて同様な水素製造セルを構成し、温度 70℃、燃料濃度 1 M、燃料流量を 8 ml / 分で、それぞれ、空気流量を変化させた時の燃料流量、空気流量とガス発生量、セルの開回路電圧の関係を検討した。

ナフィオン 115 と 112 はその材質は同じであり、ここでは純粋に電解質膜の厚さの影響を検討したことになる。検討結果を図 8 に示す。

これより、水素の発生量はいずれの電解質膜でもほぼ等しいことが分かった。

【0056】

図 9 に図 8 の結果を開回路電圧とガス発生量の関係として整理した。これより明かなように、それぞれの条件でのガス発生量は開回路電圧に依存しており、やはり 450 mV 付

近にその発生量のピークが観察された。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 5 7 】

【図 1】 実施例における水素製造セルの概略図である。

【図 2】 異なる温度における空気流量とガス発生量及びオープン電圧との関係を示す図である。

【図 3】 異なる温度におけるオープン電圧とガス発生量との関係を示す図である。

【図 4】 異なる燃料流量における空気流量とガス発生量及びオープン電圧との関係を示す図である。

【図 5】 異なる燃料流量におけるオープン電圧とガス発生量との関係を示す図である。

【図 6】 異なる燃料濃度における空気流量とガス発生量及びオープン電圧との関係を示す図である。

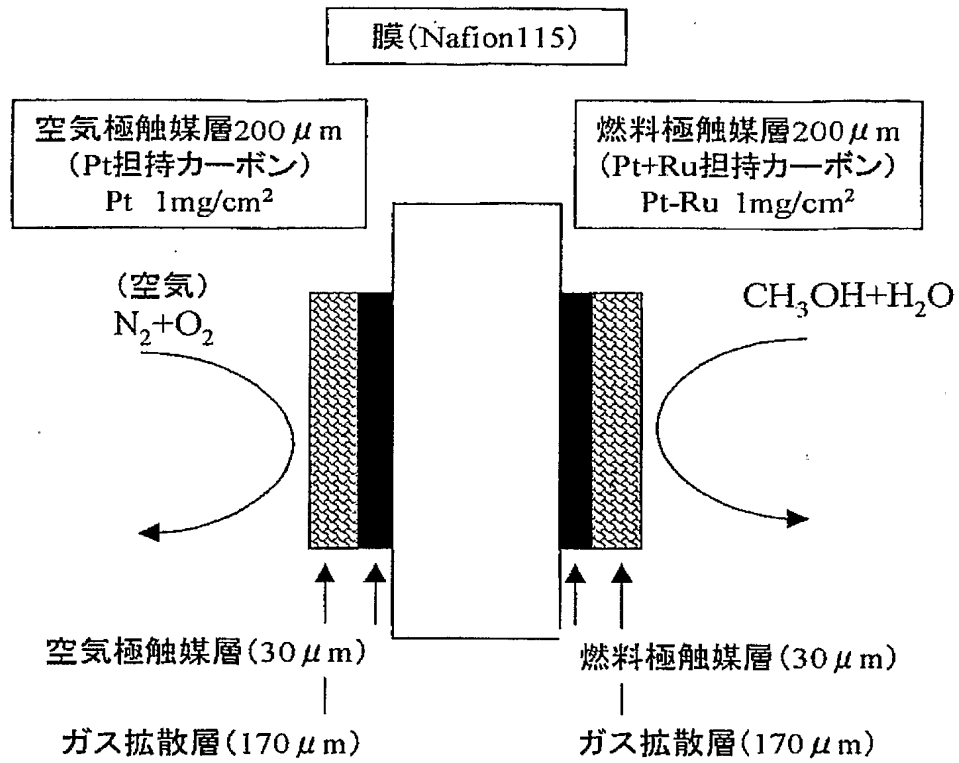
【図 7】 異なる燃料濃度におけるオープン電圧とガス発生量との関係を示す図である。

【図 8】 厚さの異なる電解質膜における空気流量とガス発生量及びオープン電圧との関係を示す図である。

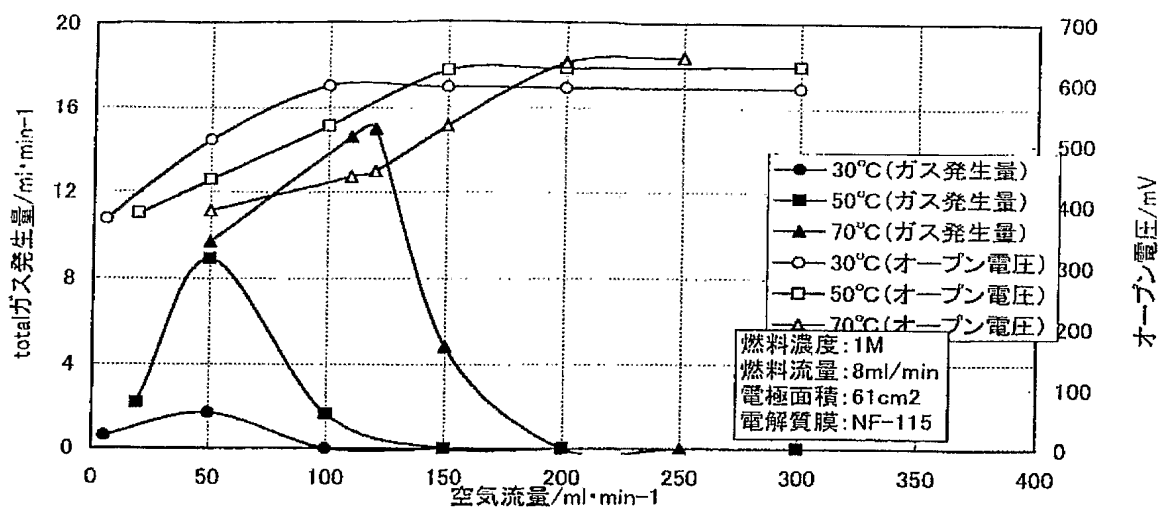
【図 9】 厚さの異なる電解質膜におけるオープン電圧とガス発生量との関係を示す図である。

【書類名】 図面

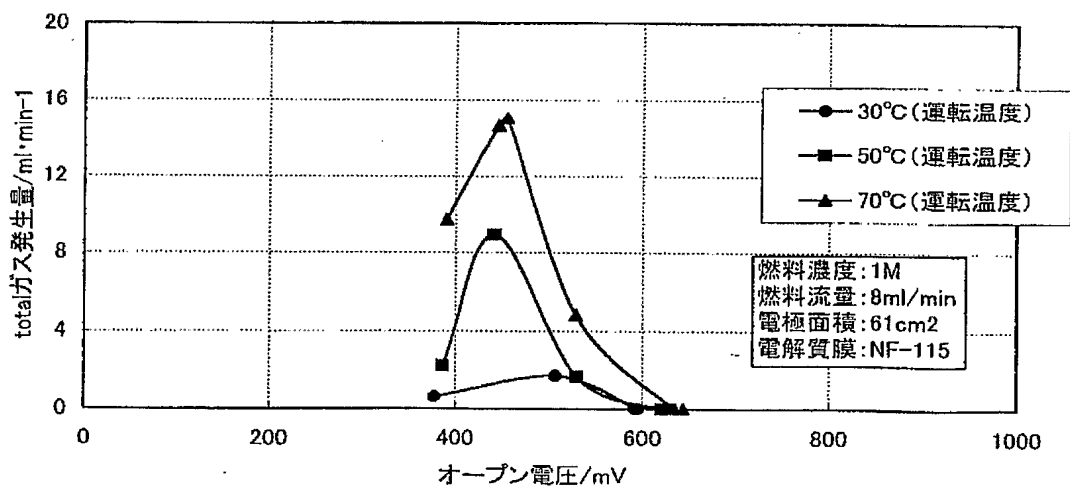
【図 1】



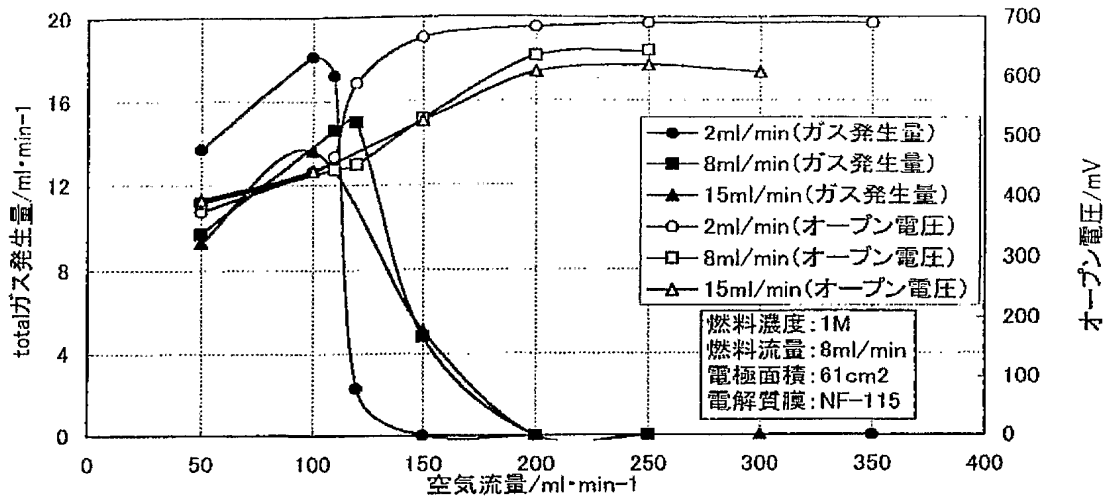
【図2】



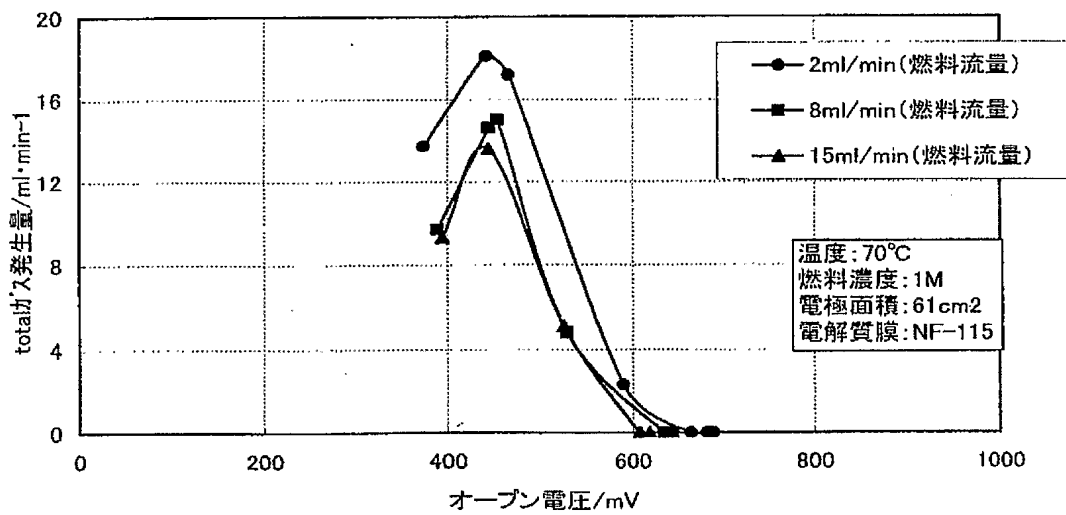
【図3】



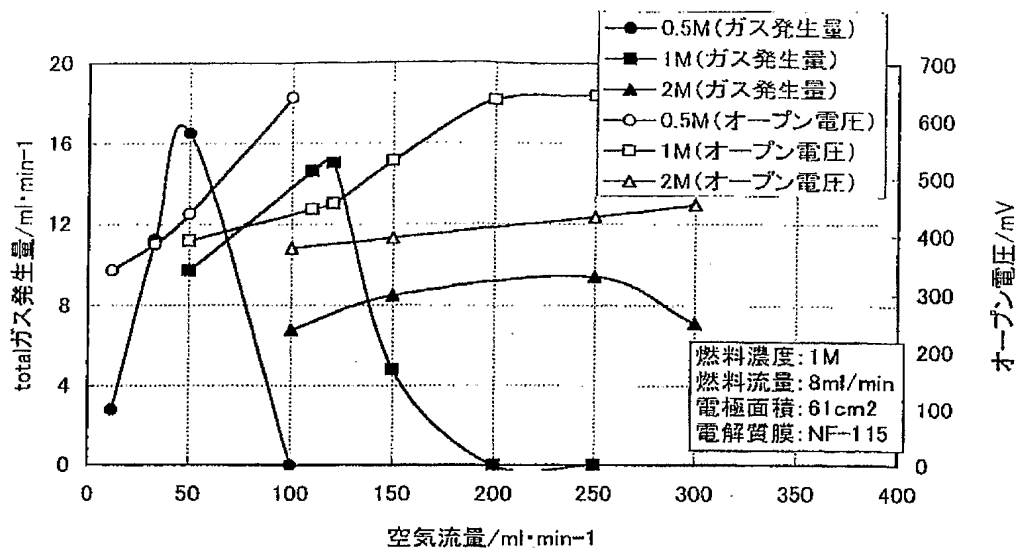
【図 4】



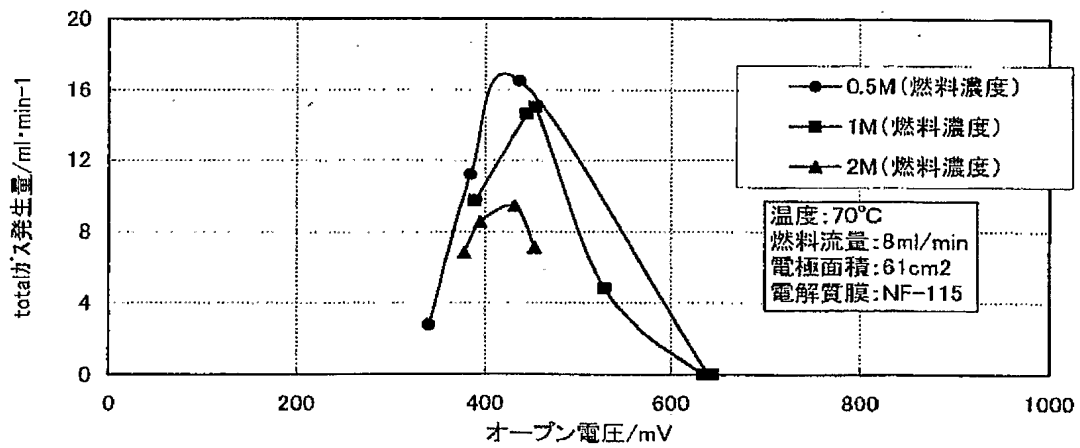
【図 5】



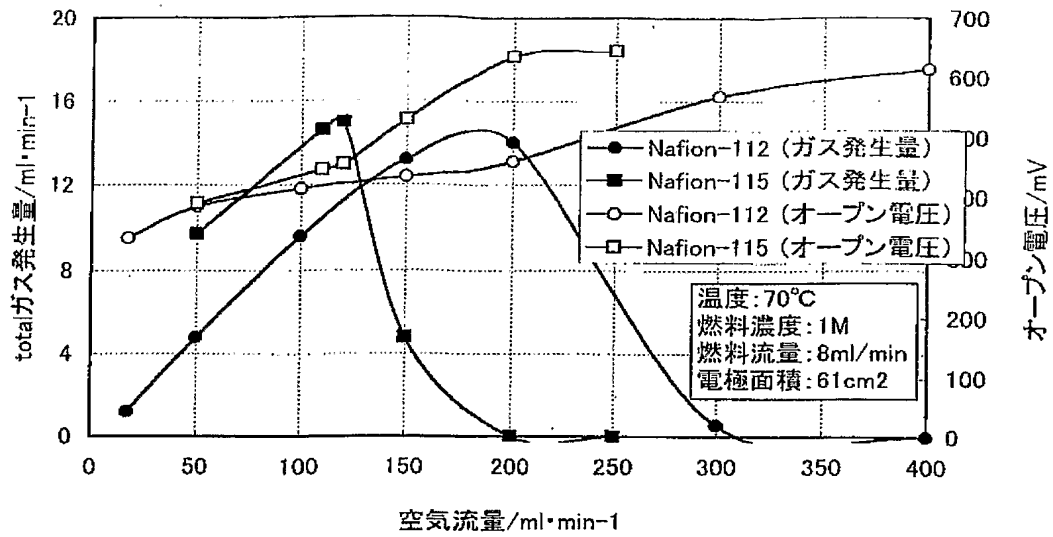
【図 6】



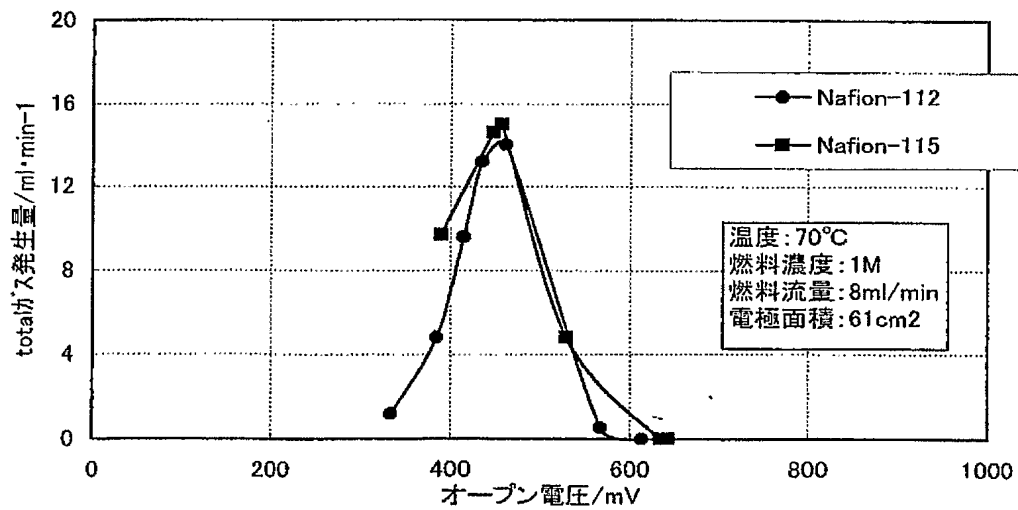
【図 7】



【図 8】



【図 9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 外部から電気エネルギーを供給することなく、低温で有機物を含む燃料を分解し、窒素等の混入の少ない水素を含むガスを製造する水素製造方法及びその水素製造方法の実施に使用する水素製造装置を提供することを課題とする。

【解決手段】 有機物を含む燃料を分解し水素を含むガスを製造する水素製造方法及び水素製造装置において、隔膜の一方の面に燃料極を設け、前記燃料極に燃料を供給し、前記隔膜の他方の面に酸素を含む気体を供給し、前記有機物を含む燃料を分解し水素を含むガスを発生させることを特徴とする。また、前記燃料極と前記隔膜の他方の面に設けた酸化電極との間の開回路電圧（3 0 0 ～ 6 0 0 m V）を調整することにより、前記水素を含むガスの発生量を調整することを特徴とする。

【選択図】 図 1

【書類名】 手続補正書
【整理番号】 PC15-131YU
【提出日】 平成16年 6月10日
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】
 【出願番号】 特願2003-433710
【補正をする者】
 【住所又は居所】 大阪府高槻市殿町 1 3 - 3
 【氏名又は名称】 奥山 良一
【代理人】
 【識別番号】 100127513
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 松本 悟
 【電話番号】 03-3272-1711
【発送番号】 054689
【手続補正1】
 【補正対象書類名】 特許願
 【補正対象項目名】 発明者
 【補正方法】 変更
 【補正の内容】
 【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府高槻市南芥川町 1 9 番 1 8 号
 【氏名】 元井 昌司
 【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府高槻市殿町 1 3 - 3
 【氏名】 奥山 良一
【手続補正2】
 【補正対象書類名】 特許願
 【補正対象項目名】 その他
 【補正方法】 追加
 【補正の内容】
 【その他】 誤記の理由は、発明者の住所又は居所を錯誤により会社住所としましたが、自宅住所に訂正いたします。

【書類名】 出願人名義変更届
 【整理番号】 PC15-131YU
 【提出日】 平成16年 4月16日
 【あて先】 特許庁長官 殿
 【事件の表示】

【出願番号】 特願2003-433710
 【承継人】

【住所又は居所】 大阪府高槻市殿町 1 3 - 3
 【氏名又は名称】 奥山 良一

【承継人代理人】
 【識別番号】 100127513

【弁理士】
 【氏名又は名称】 松本 悟

【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 214799
 【納付金額】 4,200円

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-433710
受付番号	50400651007
書類名	出願人名義変更届
担当官	鈴木 夏生 6890
作成日	平成 16 年 5 月 26 日

< 認定情報・付加情報 >

【承継人】

【識別番号】	504153277
【住所又は居所】	大阪府高槻市殿町 13-3
【氏名又は名称】	奥山 良一

【承継人代理人】

申請人	
【識別番号】	100127513
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋 3 丁目 2 番 11 号 北八重洲ビル 東京知財事務所
【氏名又は名称】	松本 悟

【書類名】 出願人名義変更届
【整理番号】 PC15-131YU
【提出日】 平成16年 6月22日
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2003-433710
【承継人】
【識別番号】 000006688
【住所又は居所】 大阪府高槻市古曽部町二丁目 3 番 2 1 号
【氏名又は名称】 株式会社 ユアサコーポレーション
【承継人代理人】
【識別番号】 100127513
【弁理士】
【氏名又は名称】 松本 悟
【譲渡人】
【識別番号】 504153277
【住所又は居所】 大阪府高槻市殿町 1 3 - 3
【氏名又は名称】 奥山 良一
【譲渡人代理人】
【識別番号】 100127513
【弁理士】
【氏名又は名称】 松本 悟
【電話番号】 03-3272-1711
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 214799
【納付金額】 4,200円

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-433710
受付番号	50401047146
書類名	出願人名義変更届
担当官	鈴木 夏生
作成日	平成 16 年 7 月 26 日

<認定情報・付加情報>

【承継人】

【識別番号】

000006688

【住所又は居所】

大阪府高槻市古曽部町二丁目 3 番 2 1 号

【氏名又は名称】

株式会社ユアサコーポレーション

【承継人代理人】

申請人

【識別番号】

100127513

【住所又は居所】

東京都中央区日本橋 3 丁目 2 番 1 1 号 北八重洲

ビル 東京知財事務所

【氏名又は名称】

松本 悟

【譲渡人】

【識別番号】

504153277

【住所又は居所】

大阪府高槻市殿町 1 3-3

【氏名又は名称】

奥山 良一

【譲渡人代理人】

【識別番号】

100127513

【住所又は居所】

東京都中央区日本橋 3 丁目 2 番 1 1 号 北八重洲

ビル 東京知財事務所

【氏名又は名称】

松本 悟

特願 2 0 0 3 - 4 3 3 7 1 0

ページ : 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 6 8 8]

1. 変更年月日

1 9 9 9 年 7 月 2 日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号

氏 名

株式会社ユアサコーポレーション

特願 2 0 0 3 - 4 3 3 7 1 0

ページ： 2/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 0 4 1 5 3 2 7 7]

1. 変更年月日

2 0 0 4 年 4 月 1 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府高槻市殿町 1 3 - 3

氏 名

奥山 良一